

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

| | |
|--|--|
| Date of mailing: 30 November 2000 (30.11.00) | |
| International application No.: PCT/JP00/03308 | Applicant's or agent's file reference: NA-1766-PC |
| International filing date: 24 May 2000 (24.05.00) | Priority date: 24 May 1999 (24.05.99) |
| Applicant: HIRAYAMA, Toshinobu et al | |

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
24 May 2000 (24.05.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

| | |
|--|--|
| <p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p> | <p>Authorized officer:</p> <p>J. Zahra</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p> |
|--|--|

4T
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|---|---|--|
| Applicant's or agent's file reference NA-1766-PC | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) | |
| International application No. PCT/JP00/03308 | International filing date (day/month/year) 24 May 2000 (24.05.00) | Priority date (day/month/year) 24 May 1999 (24.05.99) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC CO7C 23/08, H01L 21/205, 21/302, C23C 16/50 | | |
| Applicant NIPPON ZEON CO., LTD. | | |

| |
|---|
| <p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p> |
| <p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p> |

| | |
|--|--|
| Date of submission of the demand 24 May 2000 (24.05.00) | Date of completion of this report 21 August 2000 (21.08.2000) |
| Name and mailing address of the IPEA/JP | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/03308

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/03308

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

| | | | |
|-------------------------------|--------|------|-----|
| Novelty (N) | Claims | 1-11 | YES |
| | Claims | | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | 1-11 | YES |
| | Claims | | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-11 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

Document 1: WO, 98/19332, A1 (JAPAN as represented by Director General of the Agency of Industrial Science and Technology), 7 May 1998 (07.05.98) & JP, 10-189553, A & JP, 10-199866, A & EP, 964438, A1

Document 2: JP, 4-346428, A (Sony Corp.), 2 December 1992 (02.12.92) (Family: none)

Document 3: JP, 7-335611, A (Hitachi, Ltd.), 22 December 1995 (22.12.95) (Family: none)

(Each of documents 1 to 3 is cited in the ISR.)

Claims 1 to 11

Claims 1 to 11 involve both novelty and an inventive step with respect to documents 1 to 3, cited in the ISR.

Documents 1 to 3 do not describe the idea of a gas for plasma reaction comprising octafluorocyclopentene wherein the purity is at or above a certain value and the total content of nitrogen gas and oxygen gas is at or below a certain value. Meanwhile, these constituent features provide the present invention with following advantageous effects: high selectivity with respect to materials to be etched and excellent etching speed.

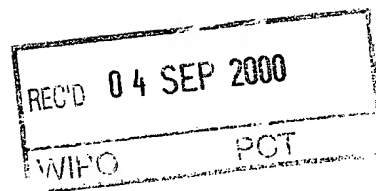


...

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]



| | | |
|---|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人 の書類記号 NA-1766-PC | 今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。 | |
| 国際出願番号 PCT/JPO0/03308 | 国際出願日 (日.月.年) 24.05.00 | 優先日 (日.月.年) 24.05.99 |
| 国際特許分類 (IPC) Int.Cl. ⁷ C07C23/08, H01L21/205, 21/302, C23C16/50 | | |
| 出願人 (氏名又は名称) 日本ゼオン株式会社 | | |

| | |
|--|--|
| 1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。 | |
| 2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>3</u> ページからなる。 <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で _____ ページである。 | |
| 3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見 | |

| | | |
|--|--|---------|
| 国際予備審査の請求書を受理した日 24.05.00 | 国際予備審査報告を作成した日 21.08.00 | |
| 名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 西 川 和 子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443 | 4H 7419 |

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

| | | | |
|---------------|-------|------|---|
| 新規性(N) | 請求の範囲 | 1-11 | 有 |
| | 請求の範囲 | | 無 |
| 進歩性(IS) | 請求の範囲 | 1-11 | 有 |
| | 請求の範囲 | | 無 |
| 産業上の利用可能性(IA) | 請求の範囲 | 1-11 | 有 |
| | 請求の範囲 | | 無 |

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1: WO, 98/19332, A1 (JAPAN as represented by DIRECTOR GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY),
7.5月.1998(07.05.98)
& JP, 10-189553, A & JP, 10-199866, A & EP, 964438, A1

文献2: JP, 4-346428, A(ソニー株式会社), 2.12月.1992(02.12.92)
(ファミリーなし)

文献3: JP, 7-335611, A(株式会社日立製作所), 22.12月.1995(22.12.95)
(ファミリーなし)

(文献1-3は、いずれも国際調査報告で引用されている)

請求の範囲1-11

請求の範囲1-11は、国際調査報告で引用された文献1-3に対して、新規性及び進歩性を有する。

文献1-3には、「オクタフルオロシクロペンテンからなり、純度が一定値以上かつ窒素ガスと酸素ガスの合計量が一定値以下のプラズマ反応用ガス」は記載されておらず、一方、本願発明はそれにより「被エッチング材料への高い選択性と優れたエッチング速度を有する」という、有利な効果を発揮する。



明 細 書

プラズマ反応用ガスおよびその製造方法

技 術 分 野

本発明は、半導体装置の製造分野などにおいて用いられるプラズマ反応用ガスに関する。さらに詳しくは、高純度なオクタフルオロシクロペンテンからなるプラズマ反応用ガスおよびその改良された製造方法に関する。

背 景 技 術

近年のVLSI（超集積回路）、ULSI（超々集積回路）などにみられるように、半導体装置の高集積化および高性能化が進展するに伴い、これら装置の製造工程に用いられるプラズマ反応用ガスについても、技術的要求がますます厳しくなり、均一で高純度なガスが求められている。

ところで、プラズマ反応用ガスとしては、これまで四フッ化炭素ガスなど飽和のフルオロカーボン類が主に用いられてきたが、飽和パーフルオロカーボン類は大気寿命が数千年以上と極めて長く、地球温暖化への悪影響が指摘されている。このような観点から、種々の新しい含フッ素化合物が代替物として開発されているが、特に、不飽和結合を有し大気寿命が格段に短いオクタフルオロシクロペンテン（ C_8F_8 ）は、各種半導体装置の製造分野において有望なプラズマ反応用ガスとして注目されている。

しかしながら、例えば、1，2－ジクロロヘキサフルオロシクロペンテンをフッ化カリウムと反応させて得られた粗オクタフルオロシクロペンテン生成物を、工業的に通常用いられる方法で精留したオクタフルオロシクロペンテンを、酸化シリコンに代表されるシリコン化合物層のドライエッチングに適用すると、エッチング条件によってはエッチング速度やフォトレジストおよびポリシリコンなどの保護膜に対する選択性が十分満足できるとは言い難く、さらにはエッチングが高速度で均一に行われないう問題があった。

発 明 の 開 示

従来技術の上記のような問題点に鑑み、本発明の目的は、被エッチング材料への高い選択性と優れたエッチング速度を有するプラズマ反応用ガス及びその製造方法を提供するにある。

本発明者らは、上記の目的を達成するために、オクタフルオロシクロペンテンのプラズマ反応、とりわけ該ガス中に含まれる不純物とプラズマ反応の性能について鋭意検討を加えたところ、ある種の不純物の存在がプラズマ反応に大きく影響することを見出した。また、プラズマ反応に影響する特定の不純物を効率よく除去して極めて高純度なオクタフルオロシクロペンテンを得る方法の確立にも成功して、本発明を完成させるに至った。

かくして、本発明によれば、①オクタフルオロシクロペンテンからなるプラズマ反応用ガスであって、該プラズマ反応用ガスの全量に対して、オクタフルオロシクロペンテンの純度が99.9容量%以上であり、かつ残余の微量ガス成分として含まれる窒素ガスと酸素ガスの合計量が200容量ppm以下であることを特徴とするプラズマ反応用ガス；②水分含量が20重量ppm以下である前記①に記載のプラズマ反応用ガス；③ドライエッチング、ケミカル・ベーパー・デポジッション、またはアッシングのいずれかであるプラズマ反応に用いることを特徴とする前記①または②に記載のプラズマ反応用ガスが提供される。

さらに、本発明によれば、④オクタフルオロシクロペンテンを主成分とする反応粗生成物を、0属の不活性ガス中で精留することを特徴とする、上記①または②に記載のプラズマ反応用ガスの製造方法；⑤オクタフルオロシクロペンテンを主成分とする反応粗生成物を、純度99.9容量%以上に精留する第1工程、次いで残留する微量不純物を除去する第2工程、からなることを特徴とする前記①または②に記載のプラズマ反応用ガスの製造方法；⑥第2工程では、第1工程で得られる精留物を0属の不活性ガス中で加熱還流することを特徴とする上記⑤に記載の製造方法；⑦第2工程では、第1工程で得られる精留物を0属の不活性ガス中で単蒸留することを特徴とする上記⑤に記載の製造方法；⑧第2工程では、第1工程で得られる精留物を低温下に減圧して脱気することを特徴とする上記⑤に記載の製造方法；⑨第2工程では、上記⑥、

⑦または⑧に記載の処理方法に加えて、さらに分子ふるいまたは吸着剤との接触処理を施すことを特徴とする上記⑤に記載の製造方法；⑩ 0 属の不活性ガスは、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガスから選ばれる少なくとも 1 つである上記④、⑥または⑦に記載の製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、⑪ 上記①に記載のプラズマ反应用ガスを用いる、ドライエッチング工程、ケミカル・ベーパー・デポジッション工程およびアッシング工程のいずれか少なくとも 1 つの工程を有する半導体装置の製造方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

プラズマ反应用ガス

本発明のプラズマ反应用ガスは、ガスの全量に対してオクタフルオロシクロペンテンの純度が 99.9 容量%以上であることが必須であり、かつ残余の微量ガス成分として含まれる窒素ガスと酸素ガスの合計量が 200 容量 ppm 以下であることを特徴とする。

オクタフルオロシクロペンテンの純度は、ガスの全量に対して、好ましくは 99.95 容量%以上であり、より好ましくは 99.98 容量%以上である。また、窒素ガスと酸素ガスの合計量は、ガスの全量に対して、好ましくは 150 容量 ppm 以下、より好ましくは 100 容量 ppm 以下である。さらに、上記に加えて水分含量を 20 重量 ppm 以下とすることは、本発明の目的を達成するうえで有利であるので推奨される。

前記の「プラズマ反应用ガス」とは、後述する本発明に固有のプラズマ反应用ガスの製造方法、またはその他の方法によって製造され、任意の容器に充填されて半導体装置の製造工程などのプラズマ反応に供されるガスをいう。さらに前記の任意の容器中へ本発明の目的を阻害しない別種のプラズマ反应用ガスや希釈ガスを添加した混合ガス、また前記の任意の容器から本発明のガスを取り出し、本発明の目的を阻害しない別種のプラズマ反応ガスや希釈ガスと併せて別の容器に充填した混合ガスなども実質的に包含するものである。

前記の「オクタフルオロシクロペンテンの純度」は、内部標準物質法によるガスク

ロマトグラフィー分析（以下、GC分析という。）で測定した重量基準の百分率（％）から導かれる容量基準の純度である。「窒素ガスと酸素ガスの合計量」は、GC分析で測定した窒素ガスおよび酸素ガスの容量基準の含有量（ppm）の合計である。なお、これらの容量基準はモル基準ということもできる。「水分の含量」は、通常、カールフィッシャー法で測定される重量基準の水分の含有量（ppm）である。

本発明のプラズマ反応用ガスを構成する「オクタフルオロシクロペンテン」は、常圧の沸点が27℃の既知物質であり、公知の方法により製造することができる。

その代表的な例として、本発明者らの別の出願に係る特開平9-95458には、1,2-ジクロロヘキサフルオロシクロペンテンを窒素気流下、ジメチルホルムアミド（DMF）中でフッ化カリウムと反応させながら、反応器に装備した精留塔から生成物を抽出することにより、純度99.8～99.98％のオクタフルオロシクロペンテンが得られることが開示される（同公報実施例1～2）。また、このオクタフルオロシクロペンテンは、医薬、農薬、液晶、ポリマーの原料として有用であることが記載される。

ちなみに、本発明者らの研究によれば、前記の製法においてオクタフルオロシクロペンテンを沸点以下（27℃以下）に冷却して液体として取り扱えば、大気中の空気（窒素、酸素）や生産設備内の窒素ガスなどが、液状のオクタフルオロシクロペンテンと接触して、非常に速やかに溶解する。

例えば、液中に溶存する窒素ガスと酸素ガスとの合計量は、20℃において500～700容量ppm、-20℃では数1000ppmに達することもしばしばある。また、溶解ガスを一旦除去しても、保存環境が窒素雰囲気下あるいは空気中である場合には、窒素や酸素が再溶解して、速やかに元の状態に戻る。

また、本発明者らの別の知見によれば、上記のような液状のオクタフルオロシクロペンテンをボンベに充填して、再びオクタフルオロシクロペンテンをガス状で抽出するとき、液中に溶存する窒素ガスや酸素ガスが気化ガス中に濃縮される。従って、ガスの抽出し中に、窒素ガスや酸素ガスの含有量が経時的に著しく変動することになる。

さらに、オクタフルオロシクロペンテンより沸点が高い水分が含まれる場合、およびオクタフルオロシクロペンテン以外の有機物成分が含まれる場合には、容器からガ

スを取り出すに応じて、それらの含有量が増加することになる。

なお、前記の「オクタフルオロシクロペンテン以外の有機物成分」とは、オクタフルオロシクロペンテンの製造工程で極めて微量に随伴する反応原料、反応中間体、副生成物であり、具体的には1, 2-ジクロロヘキサフルオロシクロペンテン、1-クロロヘプタフルオロシクロペンテン、クロロノナフルオロシクロペンタン、パーフルオロシクロペンタジエン、パーフルオロブタジエン、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンタンなどが例示される。

以上に述べたような従来の製造方法で得られる「オクタフルオロシクロペンテン」を、半導体装置のドライエッチング工程において、プラズマ反応用ガスとして使用すると、被エッチング材料への高い選択性と高いエッチング速度を得ることは不可能である。

その第1の理由は、窒素、酸素、水分、前記の塩素含有化合物などの不純物は、プラズマ反応装置内で解離して、各種の遊離基（エッチング種）を発生させるため、オクタフルオロシクロペンテンのプラズマ反応に大きく影響するからである。

第2の理由は、窒素ガス含有量が一定値以上になると、オクタフルオロシクロペンテンのプラズマ反応そのものが、遊離基への分解から重合へと変化して、重合析出物が生成するからである。

第3の理由は、オクタフルオロシクロペンテンを容器から抜き出すとき、窒素ガス、酸素ガス、水分、前記の塩素含有化合物の揮発量が経時的に大きく変動して、プラズマ反応を一定条件下に安定して行うことが困難になるからである。

一方、本発明のプラズマ反応用ガスは、ガスの全量に対してオクタフルオロシクロペンテンの純度が99.9容量%以上であり、かつ残余の微量ガス成分として含まれる窒素ガスと酸素ガスの合計量が200容量ppm以下であることを特徴とするものであって、上記3つの理由のいずれに該当することなく、本発明の目的を達成することができる。

また、本発明のプラズマ反応用ガスは、上記に加えて水分含量を20重量ppm以下にすると、本発明の目的をより一層明確に達成することができる。

プラズマ反応用ガスの利用

本発明のプラズマ反応用ガスは、ドライエッチング、ケミカル・ペーパー・デポジション（以下、CVDという。）、またはアッシングのいずれかであるプラズマ反応に特に好適に用いられるが、それらに制限されるものではない。

①ドライエッチング

本発明のプラズマ反応用ガスを用いる「ドライエッチング」とは、半導体装置の製造工程などで用いられる被エッチング基体上に極めて高集積化された微細パターンを食刻する技術をいう。被エッチング基体とは、例えばガラス基板、シリコン単結晶ウエハー、ガリウムヒ素などの基板上に被エッチング材料である薄膜層を備えたものである。

被エッチング材料としては、例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、アルミニウム、タングステン、モリブデン、タンタル、チタン、クロム、酸化クロム、金などが挙げられる。被エッチング基体としては、酸化シリコンまたはアルミニウム薄膜を備えたシリコンウエハーが好適に用いられる。被エッチング材料が酸化シリコンの場合、その上に設ける保護膜の好ましい例としては、フォトレジストおよびポリシリコンが挙げられる。

本発明のドライエッチングにおいては、エッチングの際に照射するプラズマとして、通常 10^{10} イオン/cm³ 以上の高密度領域のものを発生せしめる。特に、 10^{10} ～ 10^{13} イオン/cm³ 程度の密度が、より高性能を発現し、微細なパターンを形成するうえで好ましい。プラズマ発生装置としては、従来より用いられている平行平板タイプやマグネトロンタイプの反応性イオンエッチング方式によるドライエッチングでは、一般的に、上記のような高密度領域のプラズマを実現するには不適である。上記のような高密度領域のプラズマを実現するための方法としては、ヘリコン波方式および高周波誘導方式が推奨される。

エッチング時の圧力は、特別な範囲を選択する必要はなく、一般的には、真空中に脱気したエッチング装置内に、前記のエッチングガスを $10 \sim 10^{-5}$ Torr 程度の圧力になるように導入する。好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Torr である。

エッチング時における被エッチング基体の到達温度は、通常 $0 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 250^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $80 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲である。基体の温度は、

冷却などにより制御しても、制御しなくてもよい。エッチング処理の時間は10秒～10分程度であるが、本発明のプラズマ反応用ガスは、概して、高速エッチングが可能なので、生産性向上の見地からも10秒～3分が好ましい。

②CVD

本発明のプラズマ反応用ガスを用いる「CVD」とは、プラズマ放電によりオクタフルオロシクロペンテンを活性化ならびに重合させ、各種の被処理物表面に薄いポリマー膜を形成せしめることをいう。ポリマー膜が生成する過程は必ずしも明確ではないが、放電解離条件下でオクタフルオロシクロペンテンが分解するとともに、開環または付加して重合するものと考えられる。プラズマCVDは、前記ドライエッチングと発生させるプラズマの密度などの条件を変更するほか、本発明のプラズマ反応用ガスに別種の第二成分を加えることによっても達成される。

被処理物は特に限定されないが、半導体製造分野、電子電気分野、精密機械分野、その他の分野で絶縁性、はっ水性、耐腐食性、耐酸性、潤滑性、光の反射防止性などの機能または性質が要求される物品や部材の表面である。好ましくは半導体製造分野、電子電気分野の絶縁性が要求される物品や部材の表面である。

プラズマCVDは、半導体装置の製造工程における絶縁膜や絶縁材料層の形成に特に好適に用いられる。その具体例としては、アルミニウム系金属配線上における層間絶縁膜、素子を保護する最終パッシベーション膜の形成などが挙げられる。

プラズマCVDの手法としては、従来から知られている、例えば特開平9-237783号公報に記載されている手法をとることができる。プラズマ発生条件としては、通常、高周波(RF)出力10W～10kW、被処理物温度0～500℃、圧力0.1mTorr～100Torrが採用される。生成する膜の厚さは、通常0.01～10μmの範囲である。

プラズマCVDに用いる装置としては、平行平板CVD装置が一般的であるが、マイクロ波CVD装置、ECR-CVD装置、および高密度プラズマCVD装置(ヘリコン波方式、高周波誘導方式)を用いることができる。

また、プラズマ反応用ガスの解離促進および被処理物の損傷低減を目的として低圧水銀ランプなどによる紫外線照射を行ったり、被処理物および反応空間に超音波を照

射することができる。

③アッシング

本発明のプラズマ反応用ガスを用いる「アッシング」とは、プラズマ放電によりオクタフルオロシクロペンテンを活性化させて、エッチング装置やCVD装置のチャンバー内にある汚染物質を灰化除去することをいう。また、エッチングやCVDの被処理物表面にある汚染物質を活性種で除去すること、さらには被処理物の表面を活性種で研磨して平坦化することなどもアッシングに含まれる。

特に好適には、チャンバー内に堆積した不要なポリマー成分の除去、半導体装置基板の酸化膜除去、半導体装置のレジスト剥離に用いられる。プラズマアッシングでは、プラズマ分解による活性種の発生が必要であり、そのためのプラズマ反応条件が適宜選択される。

プラズマ反応用ガスの製造方法

本発明のプラズマ反応用ガスの製造方法は特に限定されないが、以下に説明する本発明に固有の製造方法により、とりわけ好適に製造することができる。これら2つの製造方法に共通に用いられる「オクタフルオロシクロペンテンを主成分とする反応粗生成物（以下、反応粗生成物という。）」の合成方法は、特に限定されるものではない。

例えば、パークロロシクロペンテンをフッ化カリウムでフッ素化する方法、パークロロシクロペンテンまたはパークロロシクロペンタジエンをアンチモンやクロムを主体とする触媒存在下にフッ化水素によりフッ素化して得られるクロロシクロペンテン類をフッ化カリウムでフッ素化する方法、クロロノナフルオロシクロペンタンを脱塩化フッ素化する方法などが挙げられる。

これらの方法の中では、高価なフッ化カリウムの使用量を抑制でき、また、一旦導入したフッ素原子を脱離するなどの無駄が少ないことから、1-クロロヘキサフルオロシクロペンテンをフッ化カリウムでフッ素化する方法が好ましい。

前記反応粗生成物は、通常90容量%以上の純度で得ることができる。これは主反応が塩素原子をフッ素原子に置換する反応であることから、反応粗生成物と反応中間体や反応原料との沸点差が大きく、蒸留などで分離しやすいことによるものである。

本発明の製造方法を有利に実施するには、原料である反応粗生成物の純度は95容量%以上である。好ましくは97容量%以上、より好ましくは98容量%以上、もっとも好ましくは99容量%以上である。

反応粗生成物に含まれる不純物は、用いた出発原料によっても異なるが、例えば、1,2-ジクロロヘキサフルオロシクロペンテン、1-クロロヘプタフルオロシクロペンテン、クロロノナフルオロシクロペンタン、パーフルオロシクロペンタジエン、パーフルオロブタジエン、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンタン、炭素数4あるいは5の含酸素フルオロ5員環化合物類などが挙げられる。なお、前記の炭素数4あるいは5の含酸素フルオロ5員環化合物類は、その生成機構が明らかでない。

また、空気や生産設備内の窒素ガスなどと液状のオクタフルオロシクロペンテンが接触して溶解した窒素ガスおよび酸素ガスなども不純物として挙げられる。さらには反応溶媒や吸湿性が高いフッ化カリウム（フッ素化剤）などに由来する水分なども不純物として挙げられる。

前記不純物を除去して高純度なプラズマ反应用ガスを得る本発明の第1の製造方法は、前記反応粗生成物を0族の不活性ガス中で精留することを特徴とする。

0族の不活性ガスは特に限定されず、周期表第0族に属するヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドンなどが挙げられる。好ましくはヘリウム、ネオン、アルゴンである。オクタフルオロシクロペンテンへの溶解性が低い点と工業的な入手の容易性からはヘリウム、アルゴンがより好ましく、ヘリウムがもっとも好ましい。0族の不活性ガスは単独または2種以上を併用することができる。

前記0族の不活性ガス中で精留することは必須であるが精留法は特に限定されない。精留塔の理論段数は、オクタフルオロシクロペンテンと沸点が近い類縁化合物を効率よく除去するためには、通常30段以上であり、好ましくは50段以上である。精留時の圧力は、通常、ゲージ圧で-0.5気圧以上、好ましくは常圧以上～10気圧以下である。還流比は特に限定されない。精留塔部の能力に見合った還流比を適宜選択できるが、通常2以上、好ましくは5以上の還流比である。精留は回分式、連続式のいずれでもよく、また、抽出用溶剤を加えて抽出蒸留を行ってもよい。

留分の抜き出しは、前記精留塔塔頂部の温度を管理することにより行うことができる。塔頂部の温度は、プラズマ反応用ガスの沸点（圧力により固有に決まる）付近に設定すればよい。反応粗生成物に含まれる水分は、初留分として共沸除去されるので、本留分中の水分は20重量ppm以下にすることができる。有機性の不純物は、オクタフルオロシクロペンテンとの沸点差を利用して除去される。

また、精留前に精留装置全体を0族の不活性ガスで置換すること、留分の抜き出し前に全還流させ冷却凝縮器の冷却を中断して仕込み液中の溶存ガスを外部へ追い出すこと、精留中に0族の不活性ガスを精留装置へ流通させること、などにより窒素ガスおよび酸素ガスが除去される。精留で得られる本留分は、通常、0族の不活性ガス雰囲気下にボンベなどに充填される。

このように本発明の第1の製造方法は、窒素ガス、酸素ガス、水分、有機性不純物の除去を同時に行える点で効率的である。本製造方法によると、極めて高純度なプラズマ反応用ガス、すなわち、ガスの全量に対してオクタフルオロシクロペンテンの純度が99.9容量%以上であり、かつ残余の微量ガス成分として含まれる窒素ガスと酸素ガスの合計量が200容量ppm以下のプラズマ反応用ガスを得ることができる。

また、本発明の第1の製造方法によると、ガスの全量に対してオクタフルオロシクロペンテンの純度が99.9容量%以上であり、かつ残余の微量ガス成分として含まれる窒素ガスと酸素ガスの合計量が200容量ppm以下であり、かつ水分含量が20重量ppm以下のプラズマ反応用ガスも製造することもできる。

本発明の第2の製造方法は、反応粗生成物を純度99.9容量%以上に精留する第1工程、次いで残留する微量不純物を除去する第2工程、からなるプロセスであることを特徴とする。

本発明の第2の製造方法の第1工程では、反応粗生成物に含まれるオクタフルオロシクロペンテンを純度99.9容量%以上に精留することが必須である。好ましくは99.95容量%以上、より好ましくは99.98容量%以上である。

この精留の方法は特に限定されないが、例えば、前記本発明の第1の製造方法で説明したような方法に準じて行うことができる。しかしながら、0族の不活性ガス中で

精留することは、本第1工程では必ずしも必要ではなく、窒素ガスなどの共存下に行ってもよい。その理由は、後述する第2工程で窒素ガスなどを除去できるからである。

この第1工程の精留を実施することにより、反応粗生成物に含まれる水分は、蒸留の初留分として共沸除去されるので、本留分に含有される水分は20重量ppm以下にすることができる。また、有機性の不純物の大部分もオクタフルオロシクロペンテンとの沸点差を利用して精留により除去できるので、オクタフルオロシクロペンテンの純度を99.9容量%以上にすることが可能である。所望により前記精留に加えて、その前処理工程として乾燥剤、分子ふるい、吸着剤などを用いて、予め水分や有機性の不純物の除去を行ってもよい。

第2工程である「残余の微量不純物を除去する工程」とは、通常、前記第1工程で得られる生成物から窒素ガスと酸素ガスを、その合計量が200容量ppm以下に除去する工程いう。また、所望により、これに加えて前記第1工程の精留で除けなかった微量の有機性の不純物を除去する工程を実施してもよい。

残余の微量不純物である窒素ガスと酸素ガスを除去する方法は、特に限定されないが、①0族の不活性ガス中で加熱還流する方法、②0族の不活性ガス中で単蒸留する方法、③低温下に減圧して脱気する方法、が推奨される。①～③は単独で行っても、いずれか2つ以上を組合せて実施してもよい。さらに前記①～③の方法に加えて、それらの前後において、微量の有機性不純物を除去するために、④分子ふるい、吸着剤と接触させる方法を実施してもよい。これら①～④の方法を以下に具体的に説明する。

①0族の不活性ガス中で加熱還流する方法

前記したようにオクタフルオロシクロペンテンは常温で液体であり、また、速やかに空気（窒素及び酸素）を溶解する性質を有するため、空気を遮断して0族の不活性ガス中で加熱還流することは、窒素ガスおよび酸素ガスを除去するのに極めて有効である。

加熱還流に用いる0族の不活性ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴンなどを例示できるが、オクタフルオロシクロペンテンへの溶解性の少ない点と入手の容易性からヘリウム、アルゴンが好ましく、ヘリウムがより好ましい。

この加熱還流は、予め装置全体を脱気して0族の不活性ガスに置換しておくこと、

還流中は系内に0族の不活性ガスを流通せしめることが望ましいが、先ず窒素ガスや酸素ガスを含む気体中で加熱還流して、オクタフルオロシクロペンテンの蒸気により窒素や酸素を系外へ追い出しておき、その後、装置内を0族の不活性ガス雰囲気として加熱還流することもできる。加熱して発生するオクタフルオロシクロペンテンの蒸気は、上部のコンデンサーにより冷却され、液化して下部の加熱容器へ還流するが、蒸気の散逸を防止する観点からは、コンデンサーの冷媒温度は、通常5℃以下、好ましくは0℃以下、より好ましくは-20℃以下である。

加熱還流により除去された窒素ガスや酸素ガスがコンデンサーの液化部（凝縮部）周辺に存在すると、再溶解する可能性があるので、0族の不活性ガス雰囲気下での還流途中に一旦コンデンサーの冷却を止めて、蒸気の一部を窒素ガスや酸素ガスと共に系外へ放出して、完全に窒素ガスや酸素ガスを系外に追い出す方法も効果的であり推奨される。

加熱還流するときの圧力は、オクタフルオロシクロペンテンの沸点が27℃であるので、常圧以上であればよいが、液中の溶存する気体を効率よく追い出すためには加圧方式は効率的ではなく、常圧下の還流が望ましい。加熱方式は、通常の蒸留や加熱反応の方法に準じて行えばよく、ジャケット加熱、リボイラー加熱、内部コイル加熱などの種々の方式を用いることができる。加熱還流時間は、被還流物の仕込量や還流量、コンデンサーの能力により適宜設定すればよいが、通常1時間以上、好ましくは3時間以上である。

②0族の不活性ガス中で単蒸留する方法

前記①の0族の不活性ガス中で所定時間の加熱還流を継続した後、コンデンサー内で冷却凝縮する液を元の加熱釜（容器）に戻すことなく、別の受器に分取することも、加熱による劣化などを防止する観点から有効である。この方式は、0族の不活性ガス中で単蒸留する方法ということができる。操作内容は前記の加熱還流だけを行う場合に準じればよく、特殊な装置や操作は不要である。

③低温下に減圧して脱気する方法

この方法は、前記第1工程で得られる窒素ガスや酸素ガスを含んだ精留留分を低温下に減圧し、気体成分を除去するものである。操作温度は、常温以下であればよいが、

常温～0℃では減圧する際にオクタフルオロシクロペンテンが揮発して系外に消失する量が多くなるため、0℃以下が好ましい。さらに好ましくは－20℃以下である。また、減圧ラインに深冷トラップを設けてオクタフルオロシクロペンテンの回収を行うことが望ましい。操作圧力は、通常5～200mmHg、好ましくは20～50mmHgである。

本方法においては、減圧脱気する液全体を振とうさせたり、超音波を当てることにより、さらに効率的な脱気ができる。

減圧脱気する時間は長い程良いが、オクタフルオロシクロペンテンの蒸発ロスを考慮すると、通常10秒～5分、好ましくは30秒～2分である。また、減圧脱気を断続的に数回繰り返し行うことも有効である。減圧後はそのまま容器を密閉したり、0族の不活性ガスを注入して常圧に戻すことにより、窒素ガスや酸素ガスとの接触を遮断することができる。

④分子ふるい、吸着剤と接触させる方法

この方法は、前記①～③の方法のいずれかと組合せて、オクタフルオロシクロペンテン中に微量含まれる含塩素化合物や含酸素化合物を除去し、極めて高純度なプラズマ反応用ガスを製造するのに有用である。前記含酸素化合物としては、ガスクロマトグラフィー質量分析法により、分子式が C_5F_8O 、 C_4F_6O と推定される化合物が例示される。これらの除去には、分子ふるい（モレキュラーシーブ）やアルミナ、活性炭などの吸着剤と接触させる方法が有効である。

用いられる分子ふるいは特に限定されない。多くの種類が市販されているので適宜選択できるが、モレキュラーシーブ3A、13X（和光純薬工業（株）製）などが好ましく、モレキュラーシーブ13Xがさらに好ましい。

アルミナとしては、アルミナ水和物の加熱脱水により生成する結晶性の低い活性アルミナが好ましく、例えば、アルミナ触媒N611N（日揮化学（株）製）を例示することができる。

活性炭としては、木材、のこくず、木炭、やし殻炭、パーム核炭、素灰などを原料とする植物質系、泥炭、亜炭、褐炭、瀝青炭、無煙炭などを原料とする石炭系、石油残渣、硫酸スラッジ、オイルカーボンなどを原料とする石油系あるいは合成樹脂を原

料とするものなどが挙げられる。中でも粒状活性炭（破碎炭）（キシダ化学（株）製）が好ましい。

以上に説明した第1工程すなわち反応粗生成物に含まれるオクタフルオロシクロペンテンを純度99.9容量%以上に精留する工程、そして第2工程すなわち残留する微量不純物（窒素ガス、酸素ガスなど）を除去する工程、を組合せたプロセスにより、ガスの全量に対してオクタフルオロシクロペンテンの純度が99.9容量%以上であり、かつ残余の微量ガス成分として含まれる窒素ガスと酸素ガスの合計量が200容量ppm以下のプラズマ反応用ガスを得ることができる。

また、ガスの全量に対してオクタフルオロシクロペンテンの純度が99.9容量%以上であり、かつ残余の微量ガス成分として含まれる窒素ガスと酸素ガスの合計量が200容量ppm以下であり、かつ水分含量が20重量ppm以下であるプラズマ反応用ガスも得ることができる。

さらには、ガスの全量に対してオクタフルオロシクロペンテンの純度が99.95容量%以上であり、かつ残余の微量ガス成分として含まれる窒素ガスと酸素ガスの合計量が200容量ppm以下のプラズマ反応用ガスを得ることができる。

また、ガスの全量に対してオクタフルオロシクロペンテンの純度が99.95容量%以上であり、かつ残余の微量ガス成分として含まれる窒素ガスと酸素ガスの合計量が200容量ppm以下であり、かつ水分含量が20重量ppm以下であるプラズマ反応用ガスも製造することが可能である。

[実施例]

以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってその範囲を限定されるものではない。

なお、実施例中のオクタフルオロシクロペンテンの純度（%）、窒素ガス、酸素ガスの含有量（ppm）は、特にことわりのない限りGC分析で求めた容量基準の値である。また、水分の含有量（ppm）はカールフィシャー法による重量基準の値である。

オクタフルオロシクロペンテンのGC分析は、機器：ヒューレットパッカード社製HP6890、カラム：Ultra Alloy+1（s）（長さ50m、内径0.

25 mm、膜厚1.5 μ m)、カラム温度：10分間80℃に固定、その後20分間で200℃に昇温、インジェクション温度：200℃、キャリアーガス：ヘリウム（流量1 ml/分）、検出器：FID、内部標準物質：n-ブタンで行った。

酸素ガスと窒素ガスのGC分析は、機器：島津製GC-9A、カラム：Packed Column J GC-9A（長さ2m、内径3mm、充填剤Unibeads C 60/80）、カラム温度：40℃、インジェクション温度：150℃、キャリアーガス：ヘリウム（流量50 ml/分）、検出器：TCD、で行った。

参考例1（オクタフルオロシクロペンテンの調製例）

窒素気流下、滴下ロート、精留塔、温度計、攪拌装置を備えた200 mlの四つ口フラスコにフッ化カリウム30 g（0.516モル）、N,N-ジメチルホルムアミド50 mlを仕込んだ。精留塔塔頂部に備え付けられたジムロート冷却器に-20℃の冷媒を流し、精留塔の大気開放ラインに留分トラップを設けて-70℃に冷却した。滴下ロートに1,2-ジクロロ-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテン50.2 g（0.205モル）を仕込んだ。0.5時間かけてフラスコ内の反応液の温度が135℃になるまで昇温した。

昇温開始後、0.07モル/時間の速度で滴下ロートから原料を逐次滴下した。塔頂部の温度が生成物の沸点（27℃）に安定したのを確認して、その0.7時間（昇温開始より1.5時間）後に留分の抜き出しを開始した。初めの3時間は0.07モル/時間で抜き出し、その後、塔頂部の温度が27℃から徐々に上昇を始めるまでの間（昇温開始より約7時間）、留分の抜き出しを行ったところ、オクタフルオロシクロペンテン38.24 g（0.18モル）を得た。収率は87.8%、GC分析の純度は99.82%であった。

実施例1（高純度プラズマ反応用ガスの製造）

1リットルのガラス製丸底フラスコに、前記参考例1に準じて調製した純度99.83%のオクタフルオロシクロペンテン713 gおよび沸騰石を仕込み、フラスコにスルーザーパック精留塔（理論段数55段）を装備した。この時、仕込んだオクタフルオロシクロペンテンの液部の窒素ガス含有量は436 ppm、酸素ガス含有量は71 ppmであった。

精留塔のコンデンサー上部からヘリウムを20 ml / 分の流量で導入して、精留塔内部をヘリウムで置換した。コンデンサーには5℃の冷却水を循環させ、丸底フラスコをオイルバスに浸し、65℃まで昇温して1時間全還流させた。1時間後、冷却水の循環を停止し、オクタフルオロシクロペンテンの蒸気をコンデンサー上部まで上昇させて、約3分間、蒸気を系外に抜出した。その後、冷却水の循環を再開し、ヘリウムを常時流した状態で1時間全還流状態にした。次に還流比40 : 1で留分を抜き出し、予めヘリウムで置換した受器に捕集した。純度99.98容量%のオクタフルオロシクロペンテンを643 g (収率 : 90.2%) 得た。

上記の精留留分を空気が混入ないように耐圧密閉容器に充填し、液部と気相部をそれぞれサンプリングして酸素ガスと窒素ガスの含有量をGC分析した。その結果、液部の酸素ガスは検出限界以下(10 ppm以下)、窒素ガスは39 ppmであった。気相部の酸素ガスは17 ppm、窒素ガスは68 ppmであった。また、液部に含まれる水分をカールフィシャー法で測定した結果、水分含量は7重量ppmであった。

比較例 1

前記実施例1のヘリウムを窒素に変更した以外は、同様の精留操作をして純度99.97%のオクタフルオロシクロペンテンを蒸留収率約90%で得た。この留分を耐圧密閉容器に充填し、液部と気相部をそれぞれサンプリングして酸素ガスと窒素ガスの含有量をGC分析した。その結果、液部の酸素ガスは15 ppm、窒素ガスは330 ppmであった。また、気相部の酸素ガスは53 ppm、窒素ガスは538 ppmであった。

参考例 2 (オクタフルオロシクロペンテンの調製)

前記参考例1と同様の反応装置にフッ化カリウム36.9 g (0.635モル)、N, N-ジメチルホルムアミド75 mlを仕込み、精留塔塔頂部に装備したジムロート冷却器に-10℃の冷媒を流し、留分トラップを-70℃に冷却した。滴下ロートに1, 2-ジクロロ-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン61.7%、1, 2, 3-トリクロロ-3, 4, 4, 5, 5-ペンタフルオロシクロペンテン30.9%、1, 2, 3, 5-テトラクロロ-3, 4, 4, 5-テトラフルオロシクロペンテン7.1%、1, 2, 3, 3, 5-ペンタクロロ-4, 4, 5-トリ

フルオロシクロペンテン 0.3% からなる混合物を 51.6 g 仕込んだ。

0.5 時間かけてフラスコ内の温度が 135℃ になるまで昇温し、その後 3 時間にわたって継続的に原料の滴下を行った。塔頂部の温度が生成物の沸点 (27℃) に安定したことを確認して、その時点から塔頂部の温度が上昇を始めるまでの間 (反応開始から約 7 時間)、生成物留分の抜き出しを行って、GC 分析純度 99.86% のオクタフルオロシクロペンテン 40.4 g を得た。

実施例 2 (高純度プラズマ反応用ガスの製造)

第 1 工程：前記参考例 2 に準じて調製したオクタフルオロシクロペンテン約 800 g (純度 99.89%) を、窒素雰囲気下で理論段数 55 段相当の精留塔を用いて、塔頂部温度 27℃、還流比 40 : 1 で精留した結果、純度 99.98% のオクタフルオロシクロペンテンを約 90% の蒸留収率で得た。

第 2 工程：還流用コンデンサー、3 方活栓を付した 1 リットル丸底フラスコに沸騰石と前記第 1 工程で得られたオクタフルオロシクロペンテン 695 g を仕込んだ。還流用コンデンサーに 5℃ の冷却水を循環させ、三方活栓の一方よりヘリウムを 20 ml / 分の流量で導入して、フラスコおよびコンデンサーの気相部分を 3 分間ヘリウムで置換した。その後、丸底フラスコを 40℃ の湯浴に浸し、オクタフルオロシクロペンテンを加熱還流させた。その間、ヘリウムは常時還流装置内に供給して、系内をヘリウム雰囲気に保った。

20 分後にコンデンサーの冷却水の循環を停止させ、オクタフルオロシクロペンテンの蒸気を三方活栓から約 1 分間拔出した後、冷却水の循環を再開させて還流状態に戻した。さらに 20 分後、先の操作をもう一度繰り返して 20 分経過した後に湯浴を外して室温まで冷却させた。回収したオクタフルオロシクロペンテンは 671 g、ロス分は 24 g であった。還流実施前と還流実施後の液相部と気相部の窒素ガスおよび酸素ガスの含有量を GC 分析した結果を表 1 に示す。また、カールフィsher 法で還流実施後の液部の水分を測定した結果、水分含量は 5 重量 ppm であった。

表 1

| 分析物 | 加熱還流実施前 | | 加熱還流実施後 | |
|-----|---------|------|---------|------|
| | 窒素含量 | 酸素含量 | 窒素含量 | 酸素含量 |
| 液相部 | 302 | 76 | 23 | 10以下 |
| 気相部 | — | — | 112 | 11 |

(単位：容量ppm)

実施例 3 (高純度プラズマ反応用ガスの製造)

第1工程：前記実施例2の第1工程と同様にして純度99.98%のオクタフルオロシクロペンテンを1.2kg得た。

第2工程：上記第1工程で得られたオクタフルオロシクロペンテン1kgを0℃に冷却しながら、アルミナ触媒N611N（日揮化学（株）製）100ml相当を充填した150mlのテフロンカラム中を、送液ポンプを用いて空間速度10/時間にて循環させた。5時間後、オクタフルオロシクロペンテンの純度を分析した結果、99.99%であった。

これを前記実施例2の第2工程と同じ装置を用い、アルゴンガス雰囲気下で同様に加熱還流操作を行った。得られた生成物を耐圧密閉容器に充填し、その液部を分取してカールフィッシャー法で水分を分析した結果、水分含量は4重量ppmであった。また、気相部の酸素ガスは検出限界以下（10ppm以下）、窒素ガスは41ppmであった。

実施例 4 (高純度プラズマ反応用ガスの製造)

第1工程：前記実施例2の第1工程と同様である。

第2工程：ヘリウムガスライン、温度計、攪拌装置、クライゼン式単蒸留カラム、冷却器、受器を備えた200mlの四つ口フラスコに、純度99.98%のオクタフルオロシクロペンテン135gを仕込み、受器を0℃に冷却した。ヘリウム雰囲気下、フラスコを湯浴で35～40℃に加熱して単蒸留を行った。単蒸留を途中で停止して、留出留分44gの留分とフラスコ中の残分71gを得た。この留出留分と残分に含まれる酸素ガスと窒素ガスをGC分析した結果を、処理前の仕込み液と比較して表2に示す。

表 2

| 分析液 | 液部の窒素含量 | 液部の酸素含量 |
|------|---------|---------|
| 仕込み液 | 365 | 69 |
| 釜残液 | 28 | 10以下 |
| 留出液 | 13 | 10以下 |

(単位:容量ppm)

参考例 3 (オクタフルオロシクロペンテンへの窒素ガスの溶解性試験)

前記実施例 1 に準じて調製した窒素ガス含有量 70 ppm のオクタシクロペンテンを 100 ml のナスフラスコ 3 個に約 50 ml ずつ空気中で分注した。ナスフラスコの口を開放して空気と接触させた状態で、 -20°C 、 0°C 、 20°C の温度条件下に静置した。90 分後、それぞれの溶存窒素ガス量を測定した結果、 -20°C で静置した液は約 2430 ppm、 0°C の液は約 1930 ppm、 20°C の液は約 640 ppm であった。この結果より、空気中の窒素ガスは速やかにオクタフルオロシクロペンテンに溶解することが分かる。

実施例 5～13 (高純度プラズマ反応ガスによるドライエッチング)

ヘリコン波方式によるプラズマエッチング装置 (I-4100SH 型、アネルバ社製) 中に、酸化シリコン (SiO_2) 膜、フォトレジスト (PR) 膜、ポリシリコン (Poly-Si) 膜の何れかを表面に形成した直径 150 mm のシリコンウエハをセットし、系内を真空にした後、前記実施例 1 で製造した高純度プラズマ反应用ガスを流量 50 sccm にて導入した。系内の圧力を 5 mTorr に維持し、プラズマ発生の電気エネルギーを変えて表 3 記載のプラズマ密度の異なった条件で実験を行った。

ウエハの温度はことさら制御しなかったが、全ての実施例において約 130°C まで上昇した。エッチング時間は 15～60 秒の範囲内で選択した。エッチング速度の測定は、ウエハの中心、およびウエハの直径に沿った中心から両側へ 35 mm および 65 mm の測定点の計 5 点で行った。このときの各測定ポイントでのエッチング速度 (ウエハ直径上の上記 5 つの測定点におけるエッチング速度を、順次エッチング速度-1～エッチング速度-5 とした) を測定した。

また、同一エッチング条件での酸化シリコン (SiO_2)、フォトレジスト (PR)、

ポリシリコン (Poly-Si) のエッチング速度の比較により、エッチングの対フォトレジスト選択性および対ポリシリコン選択性を評価した。選択性は以下の式より算出した。エッチング条件および評価結果を表 3 に示す。

選択性 = (酸化シリコンの平均エッチング速度) / (フォトレジストまたはポリシリコンの平均エッチング速度)

表 3

| 実施例番号 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| ウェハの種類 | SiO ₂ | PR | Poly-Si | SiO ₂ | PR | Poly-Si | SiO ₂ | PR | Poly-Si |
| 負荷電力(W) | 500 | 500 | 500 | 800 | 800 | 800 | 1100 | 1100 | 1100 |
| プラズマ密度 (/cm ³) | 10 ¹⁰⁻¹¹ | 10 ¹⁰⁻¹¹ | 10 ¹⁰⁻¹¹ | 10 ¹¹ | 10 ¹¹ | 10 ¹¹ | 10 ¹¹⁻¹² | 10 ¹¹⁻¹² | 10 ¹¹⁻¹² |
| エッチング時間(秒) | 60 | 60 | 15 | 60 | 60 | 15 | 60 | 60 | 15 |
| エッチング速度(A/分) | | | | | | | | | |
| 速度-1 | 4822 | 669 | 301 | 6231 | 2495 | 985 | 7056 | 3328 | 1298 |
| 速度-2 | 4993 | 815 | 365 | 6511 | 2489 | 952 | 7036 | 3216 | 1359 |
| 速度-3 | 4983 | 899 | 364 | 6584 | 2548 | 977 | 7185 | 3364 | 1306 |
| 速度-4 | 4732 | 524 | 295 | 6416 | 2490 | 936 | 7062 | 3288 | 1402 |
| 速度-5 | 4415 | 718 | 240 | 5968 | 2488 | 935 | 7031 | 3189 | 1360 |
| 平均速度 | 4789 | 725 | 313 | 6342 | 2502 | 957 | 7074 | 3277 | 1345 |
| フォトレジストに対する 選択性 | 6.6 | | | 2.5 | | | 2.2 | | |
| ポリシリコンに対する 選択性 | 15.3 | | | 6.6 | | | 5.3 | | |

比較例 2 ～ 10

プラズマ反応用ガスを、前記比較例 1 で製造したものに代えたほかは、前記実施例 5 ～ 13 と同様にドライエッチングを行った。その結果を表 4 に示すが、前記実施例 5 ～ 13 と比べると、被エッチング材料の選択性が大きく低下した。

表 4

| 比較例番号 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| ウェハの種類 | SiO ₂ | PR | Poly-Si | SiO ₂ | PR | Poly-Si | SiO ₂ | PR | Poly-Si |
| 負荷電力(W) | 500 | 500 | 500 | 800 | 800 | 800 | 1100 | 1100 | 1100 |
| プラズマ密度 (/cm ³) | 10 ¹⁰⁻¹¹ | 10 ¹⁰⁻¹¹ | 10 ¹⁰⁻¹¹ | 10 ¹¹ | 10 ¹¹ | 10 ¹¹ | 10 ¹¹⁻¹² | 10 ¹¹⁻¹² | 10 ¹¹⁻¹² |
| エッチング時間(秒) | 60 | 60 | 15 | 60 | 60 | 15 | 60 | 60 | 15 |
| エッチング速度(A/分) | | | | | | | | | |
| 速度-1 | 4213 | 2431 | 1396 | 5911 | 4156 | 2156 | 6565 | 5556 | 2543 |
| 速度-2 | 4057 | 2351 | 1269 | 5812 | 4106 | 2389 | 6713 | 5541 | 2679 |
| 速度-3 | 4187 | 2268 | 1423 | 5749 | 4219 | 2154 | 6698 | 5597 | 2796 |
| 速度-4 | 4256 | 2344 | 1358 | 5865 | 4098 | 2210 | 6683 | 5655 | 2816 |
| 速度-5 | 4152 | 2156 | 1254 | 5898 | 4136 | 2296 | 6801 | 5591 | 2536 |
| 平均速度 | 4173 | 2310 | 1340 | 5847 | 4143 | 2241 | 6692 | 5588 | 2674 |
| フォトレジストに対する 選択性 | 1.8 | | | 1.4 | | | 1.2 | | |
| ポリシリコンに対する 選択性 | 3.1 | | | 2.6 | | | 2.5 | | |

実施例 1 4 (高純度プラズマ反応用ガスによるCVD絶縁膜の形成)

基板として一部アルミ蒸着したシリコン酸化膜ウエハを用い、プラズマCVD装置として平行平板型プラズマCVDを用い、そして前記実施例 2 で製造した高純度プラズマ反応用ガスを使用して、次の条件により絶縁膜のプラズマCVDを施した。高純度プラズマ反応用ガスの流量：40 s c c m、アルゴンの流量：400 s c c m、圧力：250 m T o r r、RF出力（周波数は13.56 MHz）：400 W、基板温度：260℃。

上記条件で処理して基板上に厚さ0.5 μ mの膜を得た。この膜はボイドの発生もなく緻密で均一であり、基板への密着性も良好であった。膜の被誘電率は2.4であった。

比較例 1 1

高純度プラズマ反応用ガスに代えて比較例 1 で製造したガスを用いたほかは、前記実施例 1 4 と同様に実験を行った。厚さ約0.4 μ mの膜が形成されたが、表面にボイドが発生し不均一であった。

産業上の利用可能性

本発明のオクタフルオロシクロペンテンからなるプラズマ反応用ガスは、各実施例の結果から明らかなように、極めて高純度で均一である。

従って、プラズマエッチング、プラズマCVD、プラズマアッシングなどのプラズマ反応を高い精度をもって再現性よく実施することができ、半導体装置の高集積化、高密度化、大口径化などの技術的要求に対応できる。

請 求 の 範 囲

1. オクタフルオロシクロペンテンからなるプラズマ反応用ガスであって、該プラズマ反応用ガスの全量に対して、オクタフルオロシクロペンテンの純度が99.9容量%以上であり、かつ残余の微量ガス成分として含まれる窒素ガスと酸素ガスの合計量が200容量ppm以下であることを特徴とするプラズマ反応用ガス。
2. 水分含量が20重量ppm以下であることを特徴とする請求項1記載のプラズマ反応用ガス。
3. ドライエッチング、ケミカル・ベーパー・デポジッション、またはアッシングのいずれかであるプラズマ反応に用いることを特徴とする請求項1または2記載のプラズマ反応用ガス。
4. オクタフルオロシクロペンテンを主成分とする反応粗生成物を、0属の不活性ガス中で精留することを特徴とする請求項1または2記載のプラズマ反応用ガスの製造方法。
5. オクタフルオロシクロペンテンを主成分とする反応粗生成物を、純度99.9容量%以上に精留する第1工程、次いで残留する微量不純物を除去する第2工程、からなることを特徴とする請求項1または2記載のプラズマ反応用ガスの製造方法。
6. 第2工程では、第1工程で得られる精留物を0属の不活性ガス中で加熱還流することを特徴とする請求項5記載の製造方法。
7. 第2工程では、第1工程で得られる精留物を0属の不活性ガス中で単蒸留することを特徴とする請求項5記載の製造方法。
8. 第2工程では、第1工程で得られる精留物を低温下に減圧して脱気することを特徴とする請求項5記載の製造方法。
9. 第2工程では、前記請求項6、7または8に記載の処理方法に加えて、さらに分子ふるいまたは吸着剤との接触処理を施すことを特徴とする請求項5記載の製造方法。
10. 0属の不活性ガスは、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガスから選ばれる少なくとも1つである請求項4、6または7に記載の製造方法。

11. 請求項1記載のプラズマ反応用ガスを用いる、ドライエッチング工程、ケミカル・ベーパー・デポジッション工程およびアッシング工程のいずれか少なくとも1つの工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03308

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C23/08, H01L21/205, 21/302, C23C16/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C23/02-23/16, H01L21/205, 21/302, C23C16/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | WO, 98/19332, A1 (JAPAN as represented by DIRECTOR GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY), 07 May, 1998 (07.05.98) & JP, 10-189553, A & JP, 10-199866, A & EP, 964438, A1 | 1-11 |
| A | JP, 4-346428, A (Sony Corporation), 02 December, 1992 (02.12.92) (Family: none) | 1-11 |
| A | JP, 7-335611, A (Hitachi, Ltd.), 22 December, 1995 (22.12.95) (Family: none) | 1-11 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 August, 2000 (08.08.00)

Date of mailing of the international search report
15 August, 2000 (15.08.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

•

,

4

4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07C23/08, H01L21/205, 21/302, C23C16/50

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07C23/02-23/16, H01L21/205, 21/302, C23C16/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | WO, 98/19332, A1 (JAPAN as represented by DIRECTOR GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY), 7.5月.1998 (07.05.98) & JP, 10-189553, A & JP, 10-199866, A & EP, 964438, A1 | 1-11 |
| A | JP, 4-346428, A (ソニー株式会社), 2.12月.1992 (02.12.92) (ファミリーなし) | 1-11 |
| A | JP, 7-335611, A (株式会社日立製作所), 22.12月.1995 (22.12.95) (ファミリーなし) | 1-11 |

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.08.00

国際調査報告の発送日

15.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

西川和子

印

4H

7419

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4
-
/

4
-
•